

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-050294

(43)Date of publication of application : 20.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/34

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 08-206167

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1996

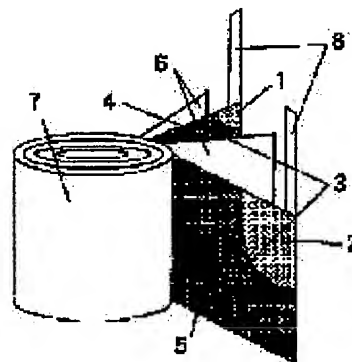
(72)Inventor : NAGAKI KOJI

(54) POWER STORAGE ELEMENT WITH THERMOSENSITIVE RESISTOR LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a power storage element with no fear of rupture or fire of the power storage element even if high current caused by accidental short circuit of the power storage element flows, high safety, and high energy density.

SOLUTION: By using conductive microbeads obtained by covering Ni or Cu on the surface of a hollow balloon formed with the partition of thermoplastic resin having a melting point of 120-170° C as a thermosensitive resistor 3, even if a power storage element is accidentally short-circuited, high current flows, and temperature is raised, the resin partition of the conductive microbeads is melted, and the conductive microbeads are electrically separated each other. Resistance value of a thermosensitive resistor layer mainly comprising the thermosensitive resistors is sharply increased, resistance value between an electrode current collector and an electrode layer is increased, and energy in the electrode layer is instantaneously released.



JP 10-50294 (partial translation)

"Storage device with heat sensitive resistant layer"

[0016]

<<Example 1>>

<Formation of heat sensitive resistive layer of Example 1> As a heat sensitive resistive material, a hollow balloon with barrier wall consisting of vinylidene chloride-polyacrylonitrile copolymer resin (resin barrier wall softening point: 130 °C) having a particle size of 2 to 8 μm was coated with Ni by electroless plating to obtain conductive microbeads having a resistance value of $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. A paste obtained by mixing 100 parts by weight of this conductive microbeads and 10 parts by weight of PVDF powder as matrix resin in N-methyl pyrrolidone to form a slurry was applied onto both surfaces of an aluminum foil having a thickness of 20 μm used as the positive electrode current collector and a copper foil having a thickness of 12 μm used as the negative electrode current collector, respectively, and dried in such a way that the thickness after drying per one surface was 10 μm , thereby forming a heat sensitive resistive layer.

[0017]

<Manufacture of positive electrode of Example 1> A paste obtained by mixing 88 parts by weight of lithium manganese spinel having a mean particle size of 5 μm as the

positive electrode active material, 2 parts by weight of ketjen black as the conductive assistant and 10 parts by weight of PVDF powder as the binder in N-methyl pyrrolidone to form a slurry was applied onto each of the heat sensitive resistive layers on the positive electrode current collector and dried in such a way that the thickness after drying per one surface was 100 μm , thereby forming the positive electrode active material layer. Subsequently, the density was adjusted by rolling with a roll press machine to obtain the positive electrode.

[0018]

<Manufacture of negative electrode of Example 1> A paste obtained by mixing 90 parts by weight of artificial graphite having a mean particle size of 25 μm as the negative electrode active material and 10 parts by weight of PVDF as the binder in N-methyl pyrrolidone to form a slurry was applied onto each of the heat sensitive resistive layers on the negative electrode current collector and dried in such a way that the thickness after drying per one surface was 100 μm , thereby forming a negative electrode active material layer. Subsequently, the density was adjusted by rolling with a roll press machine to obtain the positive electrode.

[0025]

<<Manufacture of battery>> The electrodes produced in Examples and Comparative Examples were wound cylindrically

with a separator made of microporous polypropylene film interposed therebetween to form an electrode group as shown in FIG. 1. After this electrode group was introduced into a battery case made of a steel, an electrolyte prepared by dissolving lithium hexafluorophosphate into a solvent in which ethylene carbonate, dimethyl carbonate and diethyl carbonate were mixed in the volume ratio of 2:1:1 at the concentration of 1 mol/l was poured into the battery case and the battery case was sealed by crimping method thereby to manufacture the battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-50294

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	2/34		H 0 1 M	2/34
	4/66			4/66
	10/40			10/40
				Z
				A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-206167

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月5日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 長木 浩司

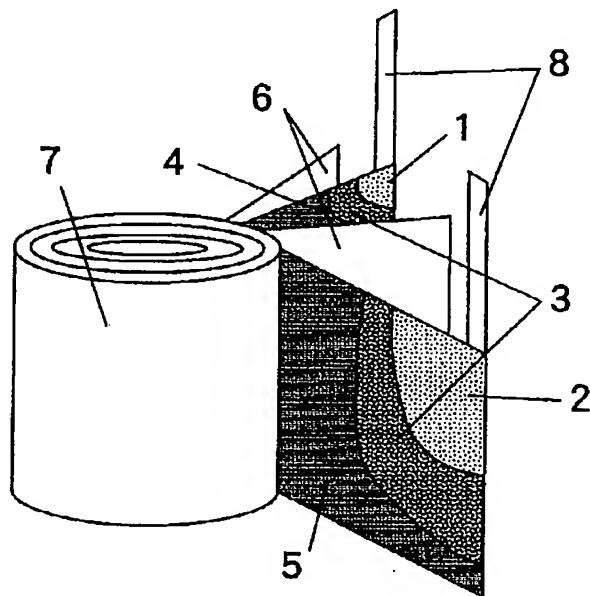
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱敏感性抵抗体層付き蓄電素子

(57) 【要約】

【課題】 蓄電素子を誤って短絡し大電流が流れても、蓄電素子が破裂、炎上する危険のない安全性の高い、高エネルギー密度の蓄電素子を提供する。

【解決手段】 熱敏感性抵抗体に120～170℃の範囲に融点をもつ熱可塑性樹脂の隔壁で形成された中空バルーンの表面にNiもしくはCuを被覆した導電性マイクロビーズを用いることで、蓄電素子において誤って短絡し、大電流が流れ温度が上昇すると、導電性マイクロビーズの樹脂隔壁が熔融し、それまで接触して導通していた導電性マイクロビーズ同士が離れることで、熱敏感性抵抗体を主成分とする熱敏感性抵抗体層の抵抗値が急激に上昇して、電極集電体と電極層との間の抵抗値が上昇し、電極層のエネルギーが一気に解放される熱敏感性抵抗体層付き蓄電素子である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一定温度以上になると不可逆的に抵抗値が上昇する熱感性抵抗体を主成分とする熱感性抵抗体層が電極集電体の表面に形成され、その上に電気エネルギーを蓄積する電極層が積層形成されてなることを特徴とする熱感性抵抗体層付き蓄電素子。

【請求項2】 該熱感性抵抗体層が、少なくとも該熱感性抵抗体とマトリックス樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の熱感性抵抗体層付き蓄電素子。

【請求項3】 該熱感性抵抗体層が導電助剤を含むことを特徴とする請求項1または2記載の熱感性抵抗体層付き蓄電素子。

【請求項4】 該熱感性抵抗体が、樹脂隔壁からなる中空バルーンの表面を導電性金属で被覆した導電性マイクロビーズであることを特徴とする請求項1、2または3記載の熱感性抵抗体層付き蓄電素子。

【請求項5】 該中空バルーンの樹脂隔壁が、120～170℃の範囲に融点をもつ熱可塑性樹脂から選択されることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の熱感性抵抗体層付き蓄電素子。

【請求項6】 該中空バルーンの被覆金属が、NiもしくはCuであることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の熱感性抵抗体層付き蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蓄電素子に関するもので、特に蓄電素子の安全性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化や電気自動車の開発に際し、これらに搭載される蓄電素子に対して高エネルギー化の要求が強まっている。これらの蓄電素子には、従来のNi-Cd電池や鉛電池、Ni-MH電池、電気二重層コンデンサーもしくは、負極活物質に金属リチウムやリチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料を用い、正極活物質にリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガンスピネル、二酸化マンガンの遷移金属酸化物や塩化チオニル、SO₂等の硫化物を用いたリチウム電池等の開発がなされている。

【0003】これらの高性能電池は、高エネルギー密度を有しており、電池に対する高エネルギー化や小型軽量化の要求に沿うものと期待されている。しかしその反面、誤って短絡すると非常に高い熱量を発生し、最悪の場合、電池が破裂、炎上するという安全性の問題があった。従来の安全性への対応としては、一定温度以上になると正極と負極を隔てるセパレータの微細孔が熔融閉塞する機構やサーミスタもしくは温度ヒューズ等の安全機構を蓄電素子と直列接続する方法、または蓄電素子内の電池端子と電気エネルギーを蓄積する電極とを上記の安

全素子を介して電氣的に接続する方法が用いられてきた。しかし、これら従来の方法では、例えばセパレータの溶断や電極の膨潤、振動によるずれによって蓄電素子内部で電極同士が直接接触し内部短絡が発生した場合に、短絡電流を効果的に抑制することができなかった。このため、高エネルギー密度を有するものは安全対策が非常に難しく、特に大型化は極めて困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、蓄電素子を誤って短絡し大電流が流れても、蓄電素子が破裂、炎上する危険のない安全性の高い、高エネルギー密度の蓄電素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱感性抵抗体に120～170℃の範囲に融点をもつ熱可塑性樹脂の隔壁で形成された中空バルーンの表面にNiもしくはCuを被覆した導電性マイクロビーズを用いることで、蓄電素子において誤って短絡し、大電流が流れ温度が上昇すると、導電性マイクロビーズの樹脂隔壁が熔融し、それまで接触して導通していた導電性マイクロビーズ同士が離れることで、熱感性抵抗体を主成分とする熱感性抵抗体層の抵抗値が急激に上昇して、電極集電体（正極活物質層、負極活物質層）と電極層（正極、負極）との間の抵抗値が上昇し、その結果、電極層のエネルギーが一気に解放されることを抑制できるという知見を得たことで完成するに至った。

【0006】即ち、一定温度以上になると不可逆的に抵抗値が上昇する熱感性抵抗体を主成分とする熱感性抵抗体層が電極集電体の表面に形成され、その上に電気エネルギーを蓄積する電極層が積層形成されてなる熱感性抵抗体層付き蓄電素子であり、更に好ましい態様は、該熱感性抵抗体層が、少なくとも該熱感性抵抗体とマトリックス樹脂からなり、該熱感性抵抗体層が導電助剤を含み、該熱感性抵抗体が、樹脂隔壁からなる中空バルーンの表面を導電性金属で被覆した導電性マイクロビーズであり、該中空バルーンの樹脂隔壁が、120～170℃の範囲に融点をもつ熱可塑性樹脂から選択され、該中空バルーンの被覆金属が、NiもしくはCuである熱感性抵抗体層付き蓄電素子である。

【0007】

【発明の実施の形態】まず、本発明で用いる熱感性抵抗体を詳細に述べる。使用する熱感性抵抗体は、120～170℃の範囲に融点をもつ熱可塑性樹脂の隔壁で形成された粒径0.5～20μmの中空バルーンの表面に、メッキ、蒸着等の従来公知の方法で、NiもしくはCuを被覆した導電性マイクロビーズからなる。中空バルーンは、低沸点の親油性の溶媒を適当な界面活性剤を用いて水中でO/W型エマルジョン化した後、液中重合法で樹脂隔壁を形成するという従来公知のマイクロカプセル製造方法で作製したものを分級、乾燥した後、適当

な方法で内部の低沸点溶媒を除去して得られる。

【0008】樹脂隔壁成分としては、PMMA系樹脂、ポリアクリロニトリル、塩化ビニリデン-ポリアクリロニトリル共重合体樹脂等が好ましく使用されるが、融点が120～170℃の範囲にあるものを使用する必要がある。これらの中で特に好ましいのは、融点を120～170℃の範囲に設定することが比較的容易なPMMA系樹脂と塩化ビニリデン-ポリアクリロニトリル共重合体樹脂である。

【0009】樹脂隔壁の融点が120℃未満の中空バルーンを使用すると、蓄電素子が破裂、炎上する恐れが全くない低い温度でも、熱感性抵抗体層の抵抗値が上昇することがあるため好ましくない。また、170℃以上の融点をもつ樹脂隔壁の中空バルーンを使用すると、マトリックス樹脂の方が先に溶融して抵抗値の上昇が発現しなかったり、電池内の電解液成分の方が先に沸騰蒸発して蓄電素子が破裂、炎上する恐れがあるため好ましくない。また、中空バルーンの粒径は0.5～20μm程度が好ましく使用され、更に好ましくは1～10μm程度である。粒径が0.5μm以下の中空バルーンは実際上作製することは困難であり、20μm以上になると熱感性抵抗体層の厚みを勘案すると大きすぎて好ましくない。

【0010】上記のようにして得られた中空バルーンの表面に、無電解メッキ法や蒸着法等の従来公知の方法で、NiもしくはCuを被覆させ、導電性マイクロビーズを作製する。得られた導電性マイクロビーズの抵抗値は10～1×10⁻⁴Ω・cmが好ましく、導電性金属の被覆厚みで調整することができる。導電性マイクロビーズの抵抗値が10Ω・cm以上になると、熱感性抵抗体層の抵抗値が必要以上に高くなり実用上問題がある。また1×10⁻⁴Ω・cm以下の抵抗値にすることは過剰の特性を付与することになり好ましくない。

【0011】次に本発明の熱感性抵抗体層の作製方法を述べる。熱感性抵抗体層の形成方法としては、熱感性抵抗体の導電性マイクロビーズとマトリックス樹脂と適当な溶媒とを混合スラリー化したペーストを集電体上に従来公知の方法で塗布乾燥して作製する方法が最も好ましい。層の厚みとしては3～30μm程度が好ましく、特に好ましくは5～20μm程度である。層厚が3μm未満では抵抗値が上昇した場合、膜が破壊され抵抗値制御の効果がなくなる可能性があるため好ましくない。また30μm以上の厚みでは体積や重量を取りすぎるため電池の小型軽量化の要求を勘案すると好ましくない。

【0012】使用されるマトリックス樹脂は、銅箔やアルミ箔等の集電体との密着性に優れ、かつ電極層の結着剤に好んで使用されるポリフッ化ビニリデン(PVDF)との密着性に優れたものが好ましい。具体的には、PVDF、フッ素ゴム等のフッ素系樹脂やポリイミド樹

脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂やフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。この中で、電解液に対する耐性や電極層結着剤のPVDFとの密着性を勘案すると、同じフッ素系樹脂のPVDFやフッ素ゴムの使用が特に好ましい。

【0013】マトリックス樹脂に熱可塑性樹脂を使用した場合、その融点が導電性マイクロビーズの隔壁樹脂の融点より高いものを選定するのが好ましい。導電性マイクロビーズの隔壁樹脂の融点より低い融点の樹脂を使用すると、導電性マイクロビーズの樹脂隔壁が溶融する前にマトリックス樹脂が溶融して流動性が発現し、却って熱感性抵抗体層抵抗値が減少してしまう恐れがあるので好ましくない。マトリックス樹脂は、熱感性抵抗体である導電性マイクロビーズ100重量部に対して、3～20重量部添加され、特に好ましくは5～15重量部添加される。3重量部未満の添加では、集電体との密着性が乏しくなり好ましくない。また20重量部以上の添加は抵抗値が高くなりすぎて好ましくない。

【0014】尚、熱感性抵抗体層には黒鉛、カーボン、金属粒子等の導電剤を導電助剤として添加することもできる。添加量は必要な導電性を勘案して選択すればよい。こうして得られた熱感性抵抗体層上に、電気エネルギーを蓄積する電極層を従来公知の方法で積層形成して、本発明の蓄電素子を得ることができる。

【0015】

【実施例】以下に本発明の蓄電素子がリチウム電池である場合についての実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、かつ鉛電池やNi-Cd電池、Ni-MH電池、電気二重層コンデンサー等に適用しても良い。

【0016】《実施例1》

＜実施例1の熱感性抵抗体層の形成＞熱感性抵抗体として、粒径2～8μmの塩化ビニリデン-ポリアクリロニトリル共重合体樹脂隔壁(樹脂隔壁軟化点130℃)の中空バルーンに無電解メッキでNiを被覆し、抵抗値1×10⁻³Ω・cmの導電性マイクロビーズを得た。この導電性マイクロビーズ100重量部とマトリックス樹脂としてPVDF粉末10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、正極の集電体を使用する20μm厚のアルミ箔と負極の集電体を使用する12μmの銅箔のそれぞれに、片面乾燥後厚さが10μmになるように両面に塗布乾燥して熱感性抵抗体層を形成した。

【0017】＜実施例1の正極の作製＞正極活物質として平均粒径5μmのリチウムマンガンスピネル88重量部と導電助剤のケッチェンブラック2重量部と結着剤のPVDF粉末10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、正極の集電体用の熱感性抵抗体層上に乾燥後の片面厚みが100μmに

なるように両面に塗布乾燥し正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧延して密度を調整して正極を得た。

【0018】＜実施例1の負極の作製＞負極活物質として平均粒径 $25\mu\text{m}$ の人造黒鉛90重量部と結着剤のPVDF10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、負極の集電体用の熱感性抵抗体層上に乾燥後の片面厚みが $100\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥し負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧延して密度を調整して負極を得た。

【0019】《実施例2》

＜実施例2の熱感性抵抗体層の形成＞熱感性抵抗体として、粒径 $5\sim 15\mu\text{m}$ のPMMA系樹脂隔壁（樹脂隔壁軟化点 160°C ）の中空バルーンに無電解メッキでCuを被覆し、抵抗値 $1\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性マイクロビーズを得た。この導電性マイクロビーズ100重量部とマトリックス樹脂としてPVDF粉末10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、正極の集電体使用する $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔と負極の集電体使用する $12\mu\text{m}$ の銅箔のそれぞれに、片面乾燥後厚さが $20\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥して熱感性抵抗体層を形成した。正極及び負極については、実施例1と同様にして正極、負極を作製した。

【0020】《実施例3》

＜実施例3の熱感性抵抗体層の形成＞熱感性抵抗体として、粒径 $3\sim 10\mu\text{m}$ のPMMA系樹脂隔壁（樹脂隔壁軟化点 140°C ）の中空バルーンに無電解メッキでCuを被覆し、抵抗値 $1\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性マイクロビーズを得た。この導電性マイクロビーズ100重量部とマトリックス樹脂としてPVDF粉末10重量部と導電助剤としてケッチェンブラック2重量部をN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、正極の集電体使用する $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔と負極の集電体使用する $12\mu\text{m}$ の銅箔のそれぞれに、片面乾燥後厚さが $15\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥して熱感性抵抗体層を形成した。正極及び負極については、実施例1と同様にして正極、負極を作製した。

【0021】《比較例1》

＜比較例1の正極の作製＞正極活物質として平均粒径 $5\mu\text{m}$ のリチウムマンガンスピネル88重量部と導電助剤のケッチェンブラック2重量部と結着剤のPVDF粉末10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、集電体の $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔上に乾燥後の片面厚みが $100\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥し正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧延して密度を調整して正極を得た。

【0022】＜比較例1の負極の作製＞負極活物質として平均粒径 $25\mu\text{m}$ の人造黒鉛90重量部と結着剤のPVDF10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合ス

ラリー化して得たペーストを、集電体の $12\mu\text{m}$ 厚の銅箔上に乾燥後の片面厚みが $100\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥し負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧延して密度を調整して負極を得た。

【0023】《比較例2》

＜比較例2の熱感性抵抗体層の形成＞熱感性抵抗体として、粒径 $2\sim 8\mu\text{m}$ の塩化ビニリデン-ポリアクリロニトリル共重合体樹脂隔壁（樹脂隔壁軟化点 90°C ）の中空バルーンに無電解メッキでNiを被覆し、抵抗値 $1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性マイクロビーズを得た。この導電性マイクロビーズ100重量部とマトリックス樹脂としてPVDF粉末10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、正極の集電体使用する $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔と負極の集電体使用する $12\mu\text{m}$ の銅箔のそれぞれに、片面乾燥後厚さが $20\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥して熱感性抵抗体層を形成した。正極及び負極については、実施例1と同様にして正極、負極を作製した。

【0024】《比較例3》

＜比較例3の熱感性抵抗体層の形成＞熱感性抵抗体として、粒径 $3\sim 10\mu\text{m}$ のPMMA系樹脂隔壁（樹脂隔壁軟化点 190°C ）の中空バルーンに無電解メッキでCuを被覆し、抵抗値 $1\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性マイクロビーズを得た。この導電性マイクロビーズ100重量部とマトリックス樹脂としてPVDF粉末10重量部とをN-メチルピロリドン中で混合スラリー化して得たペーストを、正極の集電体使用する $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔と負極の集電体使用する $12\mu\text{m}$ の銅箔のそれぞれに、片面乾燥後厚さが $15\mu\text{m}$ になるように両面に塗布乾燥して熱感性抵抗体層を形成した。正極及び負極については、実施例1と同様にして正極、負極を作製した。

【0025】《電池の作製》実施例及び比較例で作製した電極を微多孔性ポリプロピレンフィルム製セパレータを介して円筒状に巻き回して図1に示す電極群を形成した。この電極群を鋼板製の電池缶に挿入した後、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートとジエチルカーボネートを2:2:1の体積比で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解させた電解液を注入した後、かしめ方式により封口して電池を作製した。

【0026】《安全性の確認》作製した電池をオープン中に投入し、室温から 200°C まで昇温させたときの抵抗値の変化を測定した。その結果を図2に示す。実施例の電池は、いずれも熱感性抵抗体の隔壁樹脂の融点前後から抵抗値が急上昇しているが、比較例1及び3の電池は 200°C 近辺でも殆ど抵抗値の変化が見られない。また、比較例2の電池は室温でも既に抵抗値が高い。この理由として熱感性抵抗体の隔壁樹脂の融点が 90°C しかないため、層を形成するときの乾燥温度で、既に中

10

20

30

40

50

空バルーンが変形して良好な導通がとれていないためであると考えられる。

【0027】次に、作製した電池に故意に内部短絡を発生させ、電解液の温度変化を測定した結果を図3に示す。実施例の電池は、いずれも熱敏感性抵抗体の隔壁樹脂の融点前後までは電解液温度が上昇するが、その後は緩やかに温度が下がる。これに対して比較例1及び3の電池は200℃を超えても昇温し続けるため、途中で測定を打ち切った。また、比較例2の電池は緩やかに昇温し急激には温度が上昇しなかった。この理由も前述したように初期からの導通不良が考えられる。

【0028】

【発明の効果】本発明の蓄電素子は、短絡時に集電体と電極層との間の抵抗値が急激に上昇し、短絡電流を抑制するので、短絡に起因する発熱による蓄電素子の破裂、炎上を防止でき、且つ安全性の高い、高エネルギー密度の蓄電素子を提供することができる。

*

*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蓄電素子がリチウム二次電池である場合の電極群を示した。

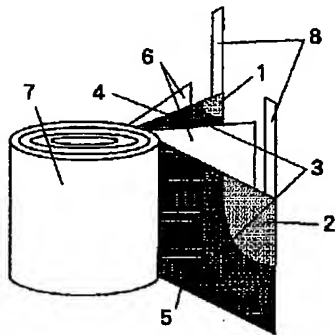
【図2】実施例、比較例で作製した電池をオープン中に投入し、室温から200℃まで昇温させたときの抵抗値の変化を示した。

【図3】実施例、比較例で作製した電池に故意に内部短絡を発生させた時の電解液の温度変化を示した。

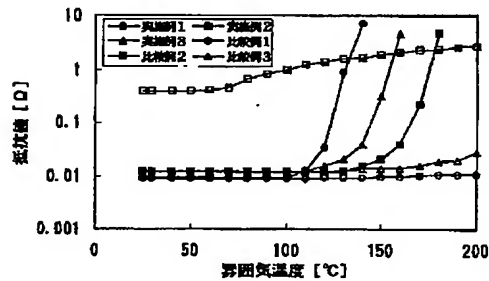
【符号の説明】

- 1・・・正極
- 2・・・負極
- 3・・・熱敏感性抵抗体層
- 4・・・正極活物質層
- 5・・・負極活物質層
- 6・・・微多孔性セパレータ
- 7・・・電極群
- 8・・・電極端子

【図1】



【図2】



【図3】

